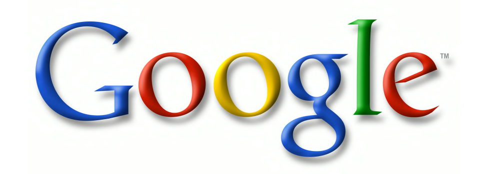
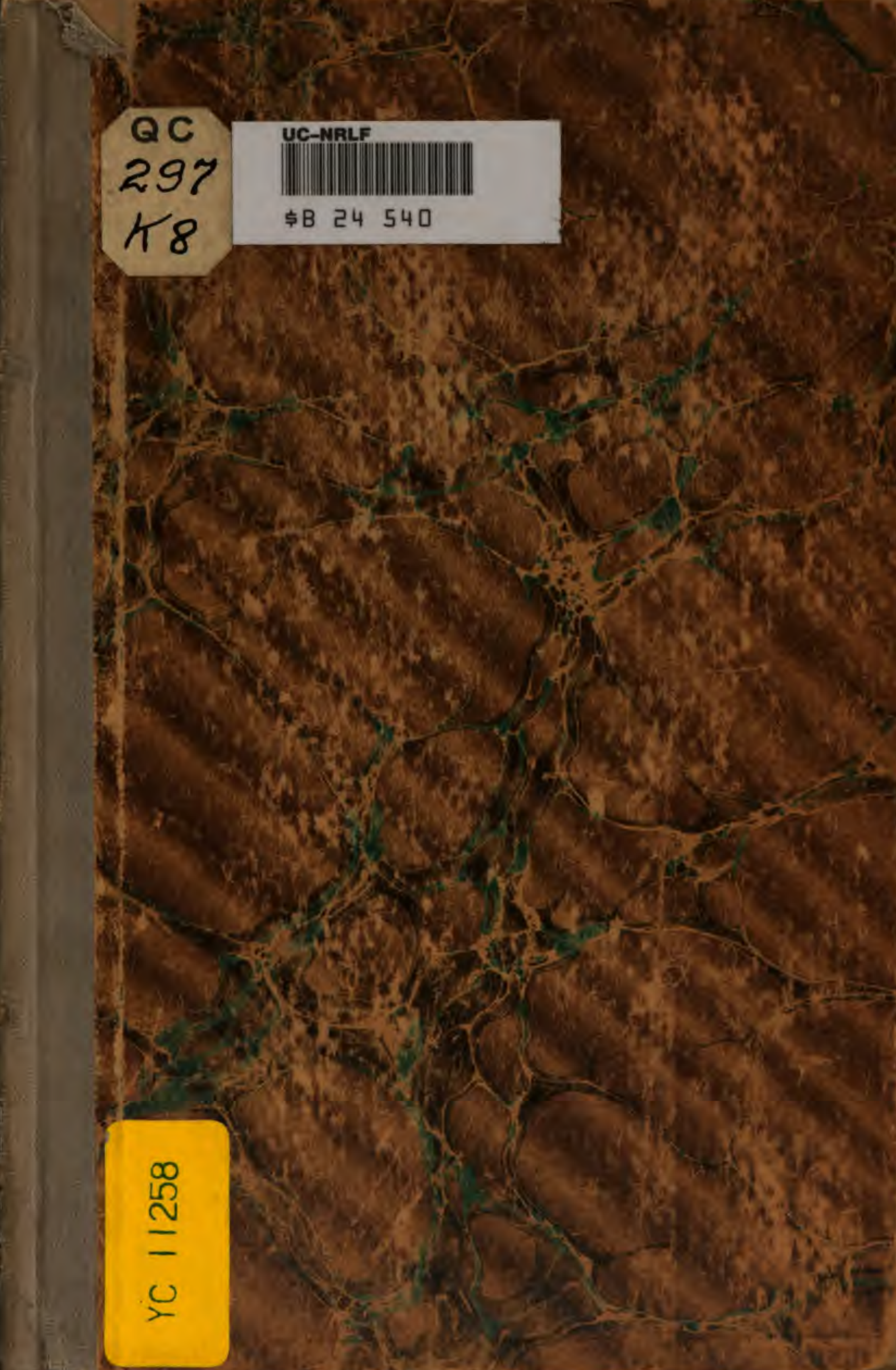



QC
297
K8
UC-NRLF
$B 24 540
YC 11258

Die spezifische Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

und mit den beigefügten Thesen verteidigt

am 24. Februar 1904

von

Ludwig Kunz

Bonn 1904

Buchdruckerei Seb. Foppen, Bonn a. Rh.

Opponenten:

W. Brahms, approb. Arzt
P. Meyerheim, Dr. des phil.
H. Wolff, Dr. phil.

Die durch W. C. Heraeus in Handel gebrachten elektrischen Widerstandsöfen schienen geeignet zu sein, dem Bedürfnis einer Nachprüfung der von Weber in den bekannten Abhandlungen[1]) gegebenen Werte für die spezifische Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen abzuhelfen. Bei Gelegenheit dieser Nachprüfung wollte ich den Versuch machen, das Bunsensche Eiskalorimeter welches bisher nur für Temperaturen von höchstens 250^0-300^0 C. Verwendung gefunden hatte, auch für Hochtemperaturen und grössere Kalorienzahl in Anwendung zu bringen. Nebenher sollte festgestellt werden, ob Widerstandsöfen nach Art der erwähnten bei bestimmter Energiezufuhr einen bestimmten, immer wiederherzustellenden Hitzgrad erzeugen, eine Frage, welche mittlerweile von Kalähne in Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen bejaht wurde. Schliesslich dachte ich an die Konstruktion eines Widerstandofens aus Kohlemasse oder Graphit zur Erzeugung von höheren Temperaturen als die Platinöfen liefern; die Versuche in dieser Richtung führten zu einem Apparat, wie ihn nicht unähnlich Lummer und Pringsheim[2]) kürzlich beschrieben haben.

Dies möge genügen, um über den Inhalt des Folgenden zu orientieren.

---

1) Pogg. Ann. 154, pag. 367 u. 553, 1875.
2) Ber. d. deutsch. Phys. Gesellsch. 1, pag. 5, 1903.

Versuchsanordnung.

Wärmeerzeugung, Temperaturmessung, Ueberführung des Versuchsobjekts in das Kalorimeter, Wärmemessung sind die Gesichtspunkte, von welchen ich meinen Apparat beschreiben werde. In einem fünften Teil habe ich zu berichten, wie sich die Ausführung der Versuche gestaltete.

Die elektrischen Oefen von Heraeus bestehen, wie bekannt, im wesentlichen aus einem Porzellanrohr, um welches ein Streifen von sehr dünnem Platinblech spiralig aufgewickelt ist; geheizt wird durch die Joulesche Wärme, welche das Platin bei Durchleitung von Strom abgiebt. — Die Platinfolie war, wie gewöhnlich, 0,007 mm dick. Sie hatte eine Breite von 2 cm und hielt zwischen zwei Windungen einen Abstand von c.3 mm. Der lichte Durchmesser des Rohres betrug 1,9 cm, seine Länge 40 cm; am einen Ende waren 8 cm, am anderen (unteren) 4 cm von der Bewicklung frei und ragten aus dem Chamotte- und Asbestmantel, der die Oefen umhüllt, heraus. Der Ofen wurde so gerichtet, dass das Porzellanrohr genau vertikal stand. Zugleich war er in lotrechter Linie verschiebbar, liess sich aber ganz unbeweglich feststellen. Das Porzellanrohr wurde am unteren Ende mit der umgebenden Chamottehülle, durch einen aus Wasserglas und Asbestpulver hergestellten Kitt verbunden, damit ein Stoss, der beim Transport des Versuchsobjekts ins Kalorimeter auf das Porzellanrohr ausgeübt wurde, an der verkitteten Stelle von dem stärkeren Chamotterohr aufgefangen werden konnte.

Die Erwartungen, welche auf diesen Ofen gesetzt wor-

den waren, haben sich leider nur zum Teil erfüllt; grosse Enttäuschung bereitete es nämlich, als sich herausstellte, dass wenn man ihn etwa 20 mal je 1 Stunde lang auf c. 1000° erhitzt hat, das Porzellanrohr spontan zerspringt. Ferner kann man die nach Angabe des Fabrikanten erreichbare Maximaltemperatur von 1400° ja 1500° dann nicht erzielen, wie es scheint, wenn der Ofen schon vorher vielleicht ein dutzendmal bei 1 000° — 1 200° benutzt wurde. Wenig über 1300° brannte bei einem solchen Versuch die Platinfolie durch. So kam es, dass ich im ganzen nicht weniger als vier Ersatzporzellanrohre nötig hatte, womit der Grund angedeutet ist, welcher mich veranlasste, meine Experimente früher abzuschliessen, als ich eigentlich gewünscht hätte. — Zwei Wege scheinen mir geeignet zu sein, den hervorgehobenen Mängeln dieses Apparates abzuhelfen. Einmal könnte man für das Porzellanrohr ein billig herzustellendes und der Gefahr des Zerspringens nicht ausgesetztes Rohr aus zusammengerolltem und mit etwas Wasserglas verbundenem Asbestpapier einführen, dann aber liesse sich die Platinfolie, welche als Spirale natürlich eine sehr ungleichmässige Erhitzung bedingt, durch ein engmaschiges Gewebe von sehr dünnem Platindraht ersetzen, indem das Rohr wie ein Leitungsdraht umsponnen wird.

Die Anheizung dauerte etwa eine halbe Stunde. Als Kraftquelle diente bis 1200° eine Akkumulatorenbatterie von 18 bezw. 36 Zellen. Für höher gehende Temperaturen reichte diese Batterie aber nicht mehr aus, da der Ofen für eine Klemmenspannung von 75V und 20 Amp. Stromstärke gebaut war. Um daher höher hinauf zu kommen, schaltete ich einen Transformator des städtischen Stroms hinter 18 Sammler-Zellen, wodurch etwa 100 V Spannung zur Verfügung gelangten.

Für die Ausführung der Versuche war es nötig, dass

an einer gewissen, in der Längenmitte des Porzellanrohres gelegenen Stelle der Ofen auf einer Strecke von etwa 5 cm gleiche Temperatur besitze. Es zeigte sich, dass nur bei höheren Temperaturen diese Forderung erfüllt war; jedoch wurde durch eine Ausfütterung des Ofens mit Kohlerohren auch bei niedrigen Temperaturen (um 400⁰) der gewünschte gleichmässige Temperaturabfall erzielt. (Siehe pag. 10.)

Die Temperaturmessung geschah mittels eines Thermoelementes von Platin gegen eine Legierung von Platin mit 10% Rhodium aus der Masse von W. C. Heraeus. Für die elektromotorische Kraft des Elementes wurden folgende Zahlen angenommen:

t =	300^0	400^0	500^0	600^0	700^0	800^0
e =	2,20	3,20	4,20	5,20	6,20	7,30

t =	900^0	1000^0	1100^0	1200^0	1300^0
e =	8,40	9,55	10,70	11,90	13,10

t ist die Temperaturdifferenz, welche zwischen der heissen Lötstelle und den Lötstellen mit Kupferdraht besteht, e bedeutet die Spannung in 1/1000 Volt.

Bis 1 200⁰ sind die angegebenen Zahlen einer Eichungstabelle entnommen, welche die Physikalisch- Technische Reichsanstalt für ein anderes aus derselben Masse verfertigtes Thermoelement aufgestellt hatte. Für 1 300⁰ ist der Wert e = 13,10 extrapoliert.

Die kalten Lötstellen hatten Zimmertemperatur, welche durch ein Thermometer gemessen wurde, dessen Gefäss zwischen diesen beiden Enden des Elementes angebracht war. Die Thermokraft wurde aus Stromstärke und dem Widerstand des Stromkreises berechnet. Dieser Widerstand setzte sich zusammen aus dem Widerstand des Galvanometers, welcher bei 18⁰ C 79,22 Ω betrug, aus einem Ballastwiderstand von 100-800 Ω und dem Widerstand

des Elementes selbst und der Leitungsdrähte. Letzterer änderte sich natürlich mit der Temperatur des Ofens, indessen nur unbedeutend, wie eine Messung ergab. Element und Leitung zusammen hatten nämlich bei Zimmertemperatur 1,2, bei 600° C 1,4 Ω — Das Galvanometer von der Firma Elliott Bros, wurde unastasiert benutzt. Es zeigte so einen Ausschlag von rund 5.10^6 Millimeterskalenteilen für 1 Amp. bei 1 m vom Spiegel entfernter Skala. In Wirklichkeit stand die Skala 2,5m entfernt. Uebrigens war der ursprünglich vorhandene Hohlspiegel des Galvanometers durch einen Planspiegel ersetzt worden. Benutzt wurden Ausschläge bis zu 200 Teilstrichen, was einem Drehungswinkel des Spiegels von $2^1/_8{}^0$ entspricht. Die Ablesung erfolgte mit Sicherheit bis auf $1^0/_{00}$. Geeicht wurde das Galvanometer durch ein Cadmium- Normalelement, dessen elektromotorische Kraft als konstant zu 1,0187 V angenommen wurde; dies ist seine Spannung bei 18° C. Es wurde geschlossen mit c.10000 Ohm während das Galvanometer in Nebenschluss bei 10Ω Abzweigungswiderstand geschaltet war. Ich bemerke hier, dass alle benutzten Rheostaten kalibriert wurden. Die Abweichungen betrugen bis $3^0/_{00}$ vom Nominalwert; so war z. B. der erwähnte Abzweigungswiderstand genauer gleich 9,97 Ω. Mit Rücksicht hierauf, auf die Veränderlichkeit der Widerstände mit der Temperatur, auf den Widerstand der Zuleitungsdrähte und auf den inneren Widerstand des Elementes, welcher zu 390 Ω bestimmt wurde, ergab sich folgende Eichungsformel:

$$\frac{1}{E} = \frac{K_t}{A} \frac{1}{10^5}$$

Hier bedeutet E den Ausschlag für eine Stromstärke von 1 Amp., A den Ausschlag, welchen das Normalelement bei der beschriebenen Anordnung giebt und K_t eine von der Zimmertemperatur abhängige Zahl, deren

Logarithmen die folgenden sind:

$\log K_{18} = 0{,}02861$
„ $K_{19} = 0{,}02707$
„ $K_{19,5} = 0{,}02646$
„ $K_{20} = 0{,}02562$
„ $K_{20,5} = 0{,}02486$
„ $K_{21} = 0.02410$
„ $K_{21,5} = 0{,}02347$
„ $K_{22} = 0{,}02262$
„ $K_{23} = 0{,}02098$

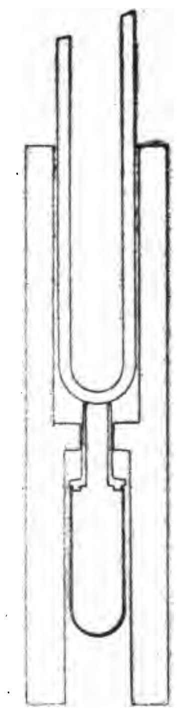
Andere Temperaturen als die angegebenen kamen nicht in Betracht. — Zur Kontrolle der benutzten Eichungstabelle für das Thermoelement wand ich ein Verfahren von Le Chatelier an, welches sich bei Benutzung eines Ofens von Heraeus äusserst elegant gestaltet. Die beiden Schenkel des Elements werden von einander getrennt und durch einen ½mm starken Kupferdraht in der Weise wieder verbunden, dass etwa ½cm an ihren Enden umwickelt ist, und das verbindende Stück Draht c. 2 mm Länge bekommt. Hierauf wird der eine Schenkel durch die Isolierkapillare gezogen und mit dem Schutzrohr in den Ofen gesteckt. Dieser wird so angeheizt, dass eine Endtemperatur von etwa 1 200⁰ zu erwarten ist. Nun beobachtet man in Bequemlichkeit, wie der Galvanometerausschlag bei stets geschlossenem Thermostromkreis wächst und wächst, bis schliesslich die Schmelztemperatur des Kupfers erreicht ist und die Verbindung der Schenkel des Elementes unterbrochen wird, was sich sofort an der Rückkehr des Galvanometerspiegels in die Nulllage zu erkennen giebt. Auf diese Weise bestimmte ich den Schmelzpunkt von Kupfer zu 1057⁰ nach der angegebenen Eichungstabelle, während für reines Metall die Temperatur 1 050⁰ und für käufliches 1 100⁰ angenommen werden. Da es sich bei meiner Arbeit weniger um Feststellung absolut

sicherer Werte als um Erprobung einer Methode handelte, so konnte ich demnach bei den angeführten Zahlen für die Thermokraft des Elements bleiben. — Jenen anderen Weg zur Kontrolle von Thermoelementen, das Eintauchen der Lötstelle in eine Menge von etwa 10 g Metall, welches im Gebläse geschmolzen wird, und die Beobachtung der Verzögerung im Rückgang des Galvanometerausschlags beim Erstarrungspunkt, konnte ich nicht benuzten, weil die Nadel des Instrumentes 15 Sek. zur Einstellung gebrauchte, während in vielleicht 5 Sek. nach Eintauchen der Lötstelle die geschmolzene Menge (ich habe den Versuch mit Kupfer gemacht) schon unter Erstarrungstemperatur abgekühlt war. Für diese Methode sind zwei Personen erforderlich. An einem anderen Thermoelement habe ich jedoch diese Art der Kalibrierung in modifizierter Weise angewendet — mit Erfolg, was die Beobachtung der erwähnten Verzögerung angeht. Die Modifikation besteht darin, dass erstens eine grössere Menge Metall genommen wird und zweitens die Schmelzung elektrisch erfolgt. Die Hilfsperson ist überflüssig. Ein Rohr aus Graphit wurde mittels zweier Stücke Elementen-Kohle in den Stromkreis eingeschaltet. Unten war war es durch die Kohle geschlossen, oben dagegen blieb es offen. Durch diese Oeffnung wurde es mit kleinen Stücken Aluminium gefüllt. Der eine Schenkel des Elementes wurde durch eine Isolierkapillare gezogen und senkrecht gestellt, die Lötstelle auf dem Aluminium ruhend, während der äussere Schenkel vom Rande der durchbohrten Anschlusskohle durch ein unten offenes Porzellanschutzrohr getrennt wurde. Graphitrohr und Schutzrohr standen fest; die Isolierkapillare aber ging mit leichter Reibung durch einen Kork, welcher dem Schutzrohr auflag. Durchgeschickter Strom machte das Graphitrohr glühend, das Aluminium schmolz, und die Lötstelle wurde mit der in-

zwischen auch heiss gewordenen Kapillare in die flüssige Masse gesenkt. —

Nicht ohne weiteres gelang es, die Aufgabe zu lösen, das Objekt des Versuches im Ofen festzuhalten und im gegebenen Augenblick ins Kalorimeter fallen machen zu können; auf diese Weise nämlich war die Ueberführung des erhitzten Körpers ins Kalorimeter von vorne herein gedacht; die Schwierigkeit bestand teilweise darin, dass die geringe Weite des Porzellanrohrs, welches eigentlich den Ofen bildet, durch das Schutzrohr des Thermoelements fast ganz ausgefüllt wird. Schliesslich glückte es mir, eine entsprechende Vorrichtung zu ersinnen, welche obendrein auch bei niedrigen Hitzgraden ein stetiges Temperaturgefälle im Ofen herbeiführte, einen reduzierenden Raum bildete und den Vorteil bot, dass der erhitzte Kohlenstoff nur mit Körpern gleicher Temperatur in Berührung kam und dass die Lötstelle des Elements unmittelbar in Kontakt mit dem heissen Objekt war. Stücke Lichtkohle von zusammen 15 cm Länge wurden aussen soweit abgedreht, dass sie gerade in den Ofen hineingingen, und dann hohlgebohrt, sodass Cylinder von 13mm lichtem Durchmesser entstanden. Eine dieser Röhren wurde im untersten Teil des Ofens festgekittet, die anderen Stücke aber auf das festgekittete aufgestellt. Diese Rohre boten den Stützpunkt für die eigentliche Auslösungsvorrichtung. Sie wurde gebildet (siehe Figur) durch ein Stück Kohle von 7,5 cm Länge, das folgendermassen gebohrt war. Der untere Teil in einer Länge von 34 mm war 9 mm weit, der obere Teil in einer Länge von 37mm war 11 mm weit und konnte das untere Ende des Schutzrohres bequem aufnehmen, das mittlere Stück von 4mm Länge war 4 mm weit. Ein Behälter aus Platin für den Kohlenstoff erhielt nun folgende Form. Er bestand aus einer cylindrischen 19 mm langen, unten halbkugelförmi-

gen Hülse, die leicht in den unteren Teil des eben beschriebenen Kohlecylinders hineinpasste, und aus einem Deckel, ein dünnes Scheibchen, das nach Art eines Korks der Hülse aufgesetzt wurde und eine Verlängerung trug, die nach oben schwach konisch war; dieser Stiel war hohlgebohrt und bildete ein Röhrchen von 10 mm Länge. Der Stiel nun passte in die mittlere enge Bohrung des Kohlecylinders und konnte durch sanften Druck hierin festgeklemmt werden. Das eine Ende des Stieles ragte noch mit 1—2 mm in den oberen weiter ausgebildeten Teil des Kohlecylinders hinein; ein geringer mit dem Schutzrohr ausgeübter Druck genügte, um den kleinen Platinbehälter fallen zu machen.



Hier sei beiläufig bemerkt, dass für ähnliche Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen die beschriebene Auslösungsvorrichtung eine noch etwas handlichere Ausführung gestattet. Anstelle des Cylinders aus Kohle nimmt man einen glatt durchbohrten aus Kupfer, die Reibung lässt sich dann bequemer erzielen durch einen in diesen Cylinder genau passenden zweiten Cylinder aus Kupferfolie, dessen unterer Teil in Richtung der Längsachse mit der Schere in eine Anzahl von Streifen gespalten ist, die nach innen etwas zusammen gebogen werden.

Es war noch darauf zu achten, dass die Hülse nur

leicht in den Kohlecylinder eingeklemmt werden durfte, weil sonst wegen der im Verhältnis zur Kohle stärkeren Ausdehnung des Platins die Auslösung bei hohen Temperaturen einen zu kräftigen Stoss erforderte. — Die Hülse mit Deckel hatte ein Gewicht von 5,825 g.

Ich wende mich zur Beschreibung des Eiskalorimeters. Dieses kam in zwei Grössen zur Verwendung; für die Vorversuche eines, dessen zur Aufnahme des untersuchten Materials dienender Rezipient, wenn er ganz gefüllt war, 35 ccm enthielt, für die endgültigen Bestimmungen eines von fast genau dreimal so grosser Kapazität. Zur Erzeugung einer Umgebung von 0^0C diente gekühltes Wasser. Ein solider Halter aus Messing, der den Hals des Kalorimeters und den mit Quecksilber gefüllten Schenkel fest umschloss, war auf ein Bänkchen von Holz geschraubt, welches mittels vier rechtwinkelig umgebogener starken Bandeisen in ein 40 cm hohes, 23 cm breites und 20 cm tiefes Akkumulatorengefäss aus Glas gehängt wurde. Dieses Bassin war soweit mit destilliertem Wasser gefüllt, dass das Holzbänkchen und der Halter gerade nicht benetzt wurden. Zur Abkühlung des Wassers kam das Akkumulatorengefäss in einen mit Eis gefüllten Zinkbottich, auf dessen Boden als Fuss für den Wasserbehälter ein 16 cm hohes Holzgestell stand. Durch Aufstreuen von Viehsalz auf das Kühleis gelang es leicht, die innere Wand des Wasserbassins mit einem überall schliessenden, mehrere Centimeter dicken Eismantel auszukleiden, wodurch eine Ueberkühlung des Wassers verhindert wurde.

Der Bottich war cylindrisch und hatte einen Durchmesser von 44 cm, eine Höhe von 60 cm. Das Schmelzwasser ging beständig durch einen Schlauch in den Abfluss der Wasserleitung. Der Eisbehälter befand sich in einem grossen Holzkasten, der oben einen kreisförmigen Ausschnitt zeigte, welcher den Rand des Behälters um-

fasste. Gefüllt war der Kasten mit Holzwolle. Der Wasserbehälter war mit einer Glasplatte zugedeckt, welche auf Holzleistchen ruhte, die mittels rechtwinkelig gebogener Blechstreifen auf den Rand des Bassins festgeklemmt wurden. So war allseitig ein guter Verschluss gegen einfallendes Eis oder andere Körper erzielt. Die Platte war der Mündung des Kalorimeters entsprechend durchbohrt. Ein Verbindungsstück aus dünnem Zinkblech, welches genau in den Hals des Kalorimeters hineinpasste und der Glasplatte auflag, diente dazu, eine Verschiebung der Platte und damit eine Verdeckung der Kalorimeteröffnung zu verhindern; gleichzeitig verschloss das Verbindungsstück die Lücke, welche durch die Durchbohrung der Glasplatte entstanden war. Um nun auch von oben einen vollständigen Wärmeverschluss zu erzielen, wurde auf die Glasplatte des Wasserbehälters eine Schüssel aus Zinkblech mit vertikalen Wänden gesetzt, welche 10 cm hoch war und 43 cm im Durchmesser betrug. Diese Schüssel hatte etwa in ihrer Mitte eine rechteckige Oeffnung mit einem ebenfalls 10 cm hohen Rand. In den so gebildeten Rahmen passten zwei oben offene Blechgefässe von quadratischem Querschnitt, welche ebenso wie die Schüssel mit Eis gefüllt wurden. Das eine der Blechgefässe bedeckte gerade die Mündung des Kalorimeters, während wenige Centimeter über diesem Gefäss sich die untere Oeffnung des Ofens befand. Das eigentliche Verschlussgefäss konnte also, wenn man das Kalorimeter öffnen wollte, nicht durch Herausheben entfernt werden, weil das Porzellanrohr des Ofens im Wege war; dagegen konnte das andere Blechgefäss aus dem Rahmen herausgehoben werden und machte so dem Verschlussgefäss Platz, das an dessen Stelle geschoben wurde. Dann war die Oeffnung des Kalorimeters gerade frei.

Der oben offene Schenkel des Kalorimeters trug ei-

nen Schliff, dessen Stopfen in eine dünne, meterlange, mehrmals gebogene Kapillare von etwa 1 mm lichtem Durchmesser auslief. Sie trat zwischen Wasserbehälter und verschliessender Glasplatte aus und trug an ihrem freien Ende einen Saugkopf, wie er von Schuller und Wartha beschrieben ist.[1])Die Quecksilbernäpfchen, in welche der Saugkopf tauchte, waren mit 50 - 55 g Hg gefüllt und standen zu zwei auf einem mit Handhaben versehenen Streifen Blech. Ihre Vertauschung war einfach. Die Quecksilberkapillare wurde wie eine Kundtsche Feder 1 - 2 cm in die Höhe gebogen, das Tablettchen verschoben, wodurch das andere Näpfchen unter den Saugkopf rückte, und dann die Kapillare wieder gesenkt. Zur Regulierung des Drucks auf den inneren Eismantel des Kalorimeters wurden die Quecksilberschälchen auf einen kleinen Tisch gestellt, dessen Fuss durch eine 80 cm lange, in vertikaler Richtung verschiebbare Latte gebildet war. Die Latte konnte an dem Holzkasten, in welchem das Kalorimeter stand, mittels einer Schraube festgeklemmt werden. Der Saugkopf folgte der Niveauveränderung des Quecksilbers, indem die Kapillare, welche, wie gesagt, mit Krümmungen versehen war, über der Flamme nachgebogen wurde. Mit Hilfe dieser Vorrichtungen gelang es mir, den unwillkürlichen Gang des Kalorimeters auf ein Minimum herabzudrücken, was die folgende Tabelle zeigen möge. Die Zahlen I und, II bedeuten den Quecksilberinhalt der entsprechenden Näpfchen. „Gang" ist die Veränderung Δ auf 1 Stunde reduziert.

[1]) Wied. Ann. 2, pag. 361, 1877.

Zeit		Untergestellt.	Weggenommen	Gang
24/4 03	3^{19}	I = 44,573		
Nachm.	6^{00}	II = 49,327	I = 44,567	– 0,002
	6^{45}	I = 44,567	II = 49,329	+ 0,002
	9^{08}	II = 49,329	I = 44,576	+ 0,004
	10^{16}	I = 44,576	II = 49,334	+ 0,004
	11^{08}	II = 49,334	I = 44,579	+ 0,004
25/4	12^{07}	I = 44,579	II = 49,337	+ 0,003
Vorm.	1^{07}	II = 49,337	I = 44,583	+ 0,004
	2^{06}	I = 44,583	II = 49,337	0,000
	3^{01}	II = 49,337	I = 44,584	+ 0,001
	4^{05}	I = 44,584	II = 49,336	– 0,001
	5^{00}	II = 49,336	I = 44,583	– 0,001
	6^{03}		II = 49,331	– 0,005

Während der Beobachtungszeit schwankte die Zimmertemperatur zwischen 10^0 - 14^0 C. Bei einer mittleren Temperatur von 12^0 genügte also eine einmalige Versorgung des Zinkbottichs mit Eis, um während einer längeren Zeit den Einfluss der Zimmerwärme auf das Kalorimeter vollkommen abzuhalten. Dies war nicht mehr der Fall bei 20^0 - 25^0 C, wie die folgende Uebersicht zeigt.

Zeit		Untergestellt	Weggenommen	Gang
24/9 03	1^{47}	I = 53,686		
Nachm.	2^{54}	II = 49,510	I = 53,673	– 0,012
	4^{09}	I = 53,673	II = 49,474	– 0,029
	4^{56}	II = 49,474	I = 53,638	– 0,045
	5^{54}	I = 53,638	II = 49,431	– 0,045
	6^{53}	II = 49,431	I = 53,590	– 0,049
	9^{07}	I = 53,590	II = 49,375	– 0,070
	9^{55}		I = 53,492	0,123

Bis 6^{53} betrug die Zimmertemperatur fast ohne Schwankung 20^0 C. Von da ab wurde der Arbeitsraum mit

Gasflammen geheizt, um den Einfluss der Zimmertemperatur noch deutlicher nachzuweisen. Um 9^{07} wurde $t = 23{,}5^0$ abgelesen. Das Zunehmen des negativen Ganges ist veranlasst durch das Sinken des Eisniveaus unter der Eisschüssel. Der Wärmestrom ging durch die Holzwolle und den von Eis frei gewordenen Raum unterhalb der Schüssel, welche als Deckel diente, und kam so in den Luftraum, der sich über dem Kühlwasser befand. Es wäre also nicht schwierig gewesen, diesen Wärmestrom durch Schutzbleche grossenteils dem Eis zuzuführen; ich sah aber hiervon ab, da bei der grossen Kalorienzahl, mit welcher ich arbeitete, die nötige Korrektion doch nicht zu gross war, wenn täglich zweimal Eis nachgefüllt wurde. — Die erste der gegebenen Tabellen bezieht sich übrigens auf das kleinere, die zweite auf das grössere der beiden Kalorimeter.

Die Bestimmung der bei einem Versuch zugeführten Wärmemenge geschah auf Grund der Annahme, dass 15,44 mg Hg einer mittleren Grammkalorie entspreche.[1])

Um den eingeführten Körper wieder aus dem Rezipienten herausholen zu können, gleichzeitig um ein Durchschlagen des Glases zu verhindern, befand sich auf dem Boden des inneren Reagenzcylinders ein Pfropf Werg, auf dem ein der Glaswand recht genau anliegender Cylinder aus Zinkblech von 8 cm Höhe stand. Dieser war unten durch einen Steg verschlossen und seitlich vielmals durchbohrt; auf dem Steg lag ein Knäuel aus dünnem Kupferdraht. Der Körper fiel also in diesen Zinkcylinder, welcher durch einen scharfen, in eine der seitlichen Bohrungen eingreifenden Haken leicht heraufgeholt werden konnte. Bei dieser Operation wurde die oben abschliessende Schüssel mit Eis fortgenommen. — Zur Er-

[1]) C. Dieterici in Wied. Ann. 33, pag. 430, 431, 1888.

zeugung des Eismantels um den Rezipienten hatte ich einen Apparat nach Bunsen[1]) angebracht, der gestattet, Alkohol von 10⁰ - 15⁰ Kälte mittels einer Wasserstrahlluftpumpe durch den Rezipienten zu saugen. Er funktionierte zur vollen Zufriedenheit; da ich aber gezwungen war, hauptsächlich im Sommer zu arbeiten, wo oft kein Eis zur Herstellung der für die Kühlung des Alkohols nötigen Kältemischung vorhanden war, so verzichtete ich schliesslich ganz auf diesen Bunsenschen Apparat und erzeugte den Eismantel mittels fester Kohlensäure, welche ich in ein Reagenzglas stopfte und so in den etwa zur Hälfte mit Alkohol gefüllten Rezipienten einführte. Es bedarf keiner Erwähnung, dass dieser Alkohol sorgfältig wieder entfernt wurde. Während der Erzeugung des Eismantels kühlte Wasser, mit dem der Rezipient nachher bis zu $^2/_3$ seiner Höhe gefüllt werden sollte, in einem Glascylinder, der in das Eis des Zinkbottichs gesteckt war. Durch die Bildung des inneren Eises wurde auch die Kapillare des Kalorimeters mit Quecksilber gefüllt. Irgendwelche Hähne an der Kapillare habe ich nicht entbehrt.

Die Versuche wurden nun in folgender Weise ausgeführt. Nachdem morgens der Apparat mit frischem Eise beschickt worden war, wurde 3 - 4 Stunden gewartet, um den Gang seine ihm zukommende Grösse wieder erreichen zu lassen. Zur Bestimmung des Ganges wurde darauf ein mit Inhalt gewogenes Porzellanschälchen mit Quecksilber untergestellt und der Ofen angeheizt. Mittlerweile wurde die Platinhülse gefüllt, falls es sich nicht darum handelte, die Wärmeabgabe der leeren Platinhülse zu messen. Zur Untersuchung verwendete ich pulverisierte Kohle von Buchenholz. Diese war drei Tage mit konzentrierter Salzsäure und ebenso lange mit konzentrierter Kalilauge bearbeitet worden und hatte dann eine Woche

[1]) Pogg. Ann. 141, pag. 8. 1870.

in fliessendem Wasser gelegen. Hierauf abfiltriert, war sie über der Bunsenflamme in einem Porzellanschälchen getrocknet worden. — Die Füllung der Platinhülse war nun ziemlich umständlich; es handelte sich darum, in den zur Verfügung stehenden kleinen Raum möglichst viel von der sehr voluminösen Holzkohle hineinzubringen, damit das Verhältnis von Wasserwert der Kohle zu dem der Hülse möglichst gross wurde. Ich stopfte mittels eines Messingstäbchens die Hülse voll, verschloss mit einem gestanzten 9-10 mg schweren Platinscheibchen und dem Deckel, ergriff den Stiel mit einer Pinzette und glühte in der nichtleuchtenden Flamme. Hierbei entwich zuerst etwas Wasserdampf und dann zeigte sich 1/4 Minute lang eine kleine Flamme an der Mündung des durchbohrten Stiels. Sobald dieses Flämmchen verschwunden war, liess ich die Hülse erkalten; darauf wurde der Deckel abgenommen und die Hülse in eine zweiteilige, ganz genau umschliessende Form aus Messing gebracht, welche mit einem Feilkloben zusammengepresst wurde. Dann schlug ich mit einem schweren Hammer den Kohleinhalt bis auf ein Drittel seines Volumens zusammen. Nachdem dieses Spiel mehrmals wiederholt war, enthielt der Behälter 0,5 - 0,6 g Kohle, welche Menge bei 1 000^0 eine etwa gerade so grosse Wärmekapazität wie die Hülse selbst besitzt. Nun wurde die Hülse gewogen, in dem beschriebenen Kohlecylinder festgeklemmt und in den Ofen eingeführt. Dies geschah ganz analog der Einführung des Zinkcylinders in das Kalorimeter, indem der Cylinder aus Kohle ebenfalls an seinem oberen Rande eine seitliche Bohrung besass, in welche ein Haken eingreifen konnte. Nachdem noch der Ofen unten und oben mit gut passenden Korken — der obere hatte eine Bohrung für das Thermoelement — verschlossen worden war, wurde das Schutzrohr vorsichtig heruntergedrückt

bis ein ganz leichter Stoss merkbar machte, dass es den Stiel der Platinhülse berührte. Jetzt wurde der Vorschaltwiderstand des Hitzstroms allmählich passend herabgesetzt und dem Ofen und der Platinhülse $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{4}$ Stunde Zeit gelassen, eine feste Temperatur anzunehmen weniger bei hohen, mehr bei niedrigen Hitzgraden. Inzwischen nahm ich eine Eichung des Galvanometers vor, indem einfach mit einem Griff der Haupt- und der Nebenschluss des Normalelements hergestellt und der Ausschlag des Galvanometers und die Temperatur am Thermometer des Galvanometers abgelesen wurden. Die vor jedem Experiment wiederholte Eichung war eine Vorsichtsmassregel, die u. a. durch das Vorhandensein von beweglichen Eisengerätschaften in einem kleinen Arbeitszimmer sich als nötig herausstellte. — Nun war, wie ich durch Beobachtung des Galvanometerausschlags für den Thermostromkreis erkannte, die Temperatur konstant geworden. Das zur Gangmessung dienende Quecksilbernäpfchen wurde mit einem anderen natürlich ebenfalls gewogenen vertauscht, der Galvanometerausschlag für den Thermostrom abgelesen,der Mund des Kalorimeters frei gemacht, dann schnell der untere Verschluss des Ofens geöffnet und fast in demselben Augenblick mit dem Schutzrohr ein leichter Druck auf die Platinhülse ausgeübt, wodurch diese — mit weniger als $\frac{1}{10}$ Sekunde Fallzeit — unmittelbar in den Rezipienten des Kalorimeters geriet. Hierauf wurde nochmals die Temperatur abgelesen, um aus den beiden Zahlen, das Mittel zu benutzen. Diese beiden Beobachtungen differierten in unregelmässiger Weise bis zu $\frac{1}{2}$% Auch die Temperatur der kalten Lötstellen wurde jetzt notiert. Nun dauerte es eine Stunde, bis sich im Kalorimeter wieder stationärer Zustand hergestellt hatte. Die Quecksilbernäpfchen wurden zum zweiten Mal vertauscht, und den Schluss bildete eine neue Gangbestimmung.

Es waren, wie man sieht, nicht wenig Handgriffe erforderlich; deshalb war beim Aufbau des Apparates überall auf Bequemlichkeit und sicheres Funktionieren geachtet worden.

Ueber die Berechnung der einzelnen Messung ist nur wenig zu sagen. Zunächst wurde mit Hilfe der angeführten Eichungsformel die Grösse log 10^8 festgestellt; hierzu kamen die Logarithmen des Ausschlags für den Thermostrom und des nach Massgabe der erwarteten Temperatur regulierten Widerstandes dieses Stromkreises. Diese Summe vermindert um 5 stellt den Logarithmus der elektromotorischen Kraft des Thermoelements in Millivolt dar. Die entsprechende Temperaturdifferenz, welche der mitgeteilten Eichungstabelle entnommen wurde, erhöht um die abgelesene Temperatur der kalten Lötstellen, ist die in Rechnung zu stellende Temperatur des untersuchten Körpers. Die Zahl der abgegebenen Kalorien erhält man folgendermassen. Die Differenz der Wägungen bei Beginn und Schluss des Versuchs, vermehrt um das Produkt von der in Minuten ausgedrückten Zeitdauer des Versuchs in das durch 60 dividierte positive oder negative Mittel aus den Gangbestimmungen vor und nach dem Versuch giebt, durch 15,44 dividiert, die gewünschte Zahl. Das folgende Beispiel zeigt, wie verfahren wurde.

I	II	III	IV	V
24/8 03	138,9	21	0,88140	160,9 161,6 — 161,3

VI	VII	VIII	IX	X
600	681,5	8,361	23	919,5

XI	XII	XIII	XIV
1^{40}	II = 48,049		
2^{22}	I = 58,119	II — 48,039	– 0,014
4^{09}	II = 48,039	I — 52,444	
4^{39}		II — 48,029	– 0,020

XV	XVI	XVII	XVIII
			pt + C = 6,356
5,675	5,645	365,6	c = 0,522

In Spalte II - IV stehen die Daten für die Aichung des Galvanometers, II ist der durch das Normalelement hervorgerufene Ausschlag, III. die Temperatur im Galvanometer, IV ist gleich log 10^8 E^1. V - X sind die Angaben über die Temperatur des Ofens; es enthält nämlich Spalte V die beiden Ablesungen der Thermostromintensität nebst ihren Mittel, VI den Nennwert des Regulierwiderstandes für diesen Stromkreis, VII den Gesamtwiderstand, VIII die aus IV, V und VII berechnete elektromotorische Kraft der Thermoelementes, IX die Temperatur der kalten Lötstellen, X die aus VIII und IX gefundene Temperatur. Die Spalten XI bis XVI beziehen sich auf das Eiskalorimeter. XI giebt den Zeitpunkt, wo die unter XII und XIII bezeichneten Quecksilbernäpfchen untergestellt bezw. weggenommen wurden, XIV die aus den drei vorhergehenden Spalten gefundenen Werte für den Gang vor und nach dem Versuch, XV die Menge Quecksilber, welche während des Versuches aufsaugt wurde, XVI diese Menge, korupiert wegen des Kalorimetergangs, also die durch Kohle samt Hülse zugeführte Warmmenge noch multipliziert mit 15,44. Spalte XVII enthält die ausgerechnete Wärmemenge in Kalorien und XVIII endlich das Gewicht der Platinhülse mit Inhalt und das sich hieraus ergebende Gewicht

der Kohle selbst. In den weiter unten mitgeteilten Messungen erscheinen XVII und XVIII korrigiert wegen der Benetzungswärme und der Oxydation der Kohle.

Messungen und Resultate.

Bevor ich die eigentlichen Ergebnisse mitteile, habe ich über einige Hilfsmessungen zu berichten, welche noch nicht erwähnt werden konnten.

H. F. Weber hat gefunden,[1]) dass Holzkohle bei Aufsaugung von Wasser 4,16 Kalorien und 1 g Kohle freimacht. In Anbetracht der Grösse der durch diese Benetzungswärme bedingten Korrektion schien es mir wünschenswert, jene Angabe einer Prüfung zu unterziehen. Ich bediente mich dabei einer viel direktern und einfachern Methode wie Weber, indem ich einen Weg einschlug, der in der eben zitierten Abhandlung im Prinzip bei der Untersuchung, ob Graphit Benetzungswärme erzeugt, gewählt war, bei der gleichen Untersuchung für Holzkohle aber wieder verlassen worden war, wie es scheint weil der Verfasser seine Methode nicht für ganz einwandfrei hielt; Weber kühlte nämlich Graphit in Eis auf 0⁰ C ab und führte ihn dann in das Kalorimeter ein. Ich nahm die Abkühlung der Holzkohle im Rezipienten des Kaloriemeters selbst vor. Etwa 2 g Kohle wurden in eine oben offene Metallkapsel gefüllt, ausgeglüht und mittels einer Coconfadeus, der an einen Glasfaden geknüpft war, so in den Rezipienten gehängt, dass die Kohle von dem Wasser im Rezipienten nicht benetzt werden konnte. Der Glasfaden diente hierbei als Unterstützung, indem er quer über die Mündung des Kalorimeters gelegt wurde. Nachdem der Apparat mit der Eisschüssel verschlossen war, wurde 8 Stunden gewartet, um stationären Zustand eintreten zu lassen. Da-

[1]) a. a. O. pag. 560.

rauf wurde wieder oben geschilderten Weise die Kalometeröffnung frei gemacht und mit einem Holzstäbchen der Glasfaden durchstossen, sodass die Metallkapsel mit Kohleinhalt herunterfiel. Auf diese Weise bestimmte ich die Benetzungswärme der Holzkohle zu 4,06 Kalorien und 1 g Kohle in befriedigender Uebereinstimmung mit dem Werte Webers.

Eine zweite Korrektion ist gegeben durch die glücklicherweise allerdings nicht sehr bedeutende Oxydation der Kohle beim Erhitzen. Dass diese Verbrennung nur klein sein kann, ist schon durch die Anordnung klar, denn die Erhitzung fand ja in einem geschlossenen, mit Kohle ausgefütterten und kleinen Raume statt. Jedoch ist diese Korrektion nicht sehr sicher; sie schwankt um 1/3 ihres Wertes; festgestellt wurde ein in der Weise, dass die wie gewöhnlich gefüllte Platinkapsel gerade so lange wie bei einer Kalorimetrischen Messung erhitzt wurde; nachdem der Ofen wieder erkaltet war, wurde die Hülse herausgenommen und der Gewichtsverlust festgestellt. Er betrug bei allen Temperaturen 4 - 6 mg. Demgemäss wurde das Gewicht der Kohle bei allen Versuchen um 1% ermässigt mit Ausnahme eines Versuches bei der niedrigsten benutzten Temperatur von 435°, wo eine Kor-

Eine dritte Serie von Hilfsmessungen diente dazu, von der Brauchbarkeit der angewandten Methode zu über-
rektion überflüssig war.
zeugen. Ich bestimmte zu diesem Zweck die spez. Wärme von Pt an einem 6 g schweren Stück Draht von reinem Metall, das in die Platinhülse hineingebracht wurde. Die Berechnung geschah in ganz entsprechender Weise, wie sie unten für die spez. Wärme des Kohlenstoffs in Anwendung kommt. Zum Vergleich stelle ich meine Werte mit den von Violle gefundenen zusammen:

t	s	Violle
930	0,0359	0,0373
946	0,0377	0,0374
960	0,0377	0,0375
1018	0,0378	0,0378

Die Hauptbeobachtungen sind nun in der folgenden Tabelle wiedergegeben; p bedeutet das Gewicht der untersuchten Kohle, t die Temperatur, k die Anzahl der abgegebenen Kalorien; p und k sind in angegebener Weise korrigiert. In den Fällen, wo p = o ist, also die Wärmeabgabe der leeren Platinhülse gemessen wurde, ist k um 2‰ vergrössert, nämlich um die Zahl Kalorien, welche die 9—10mg schwere Decke aus Platinfolie abgeben würde.

p	t	k
—	362	71,5
—	627	123,5
—	477	88,5
—	430	81,0
—	527	103,0
—	920	192,0
—	965	204,5
—	1023	220,0
—	828	173,0
—	1163	250,0
0,517	920	363,5
0,543	921	373,5
0,523	1059	427,0
0,581	1202	522,0
—	857	177,0
0,530	716	270,5
0,559	739	284,5
—	447	82,0
0,501	435	134,0
—	886	180,0
—	898	185,0
0,532	558	193,0
0,511	564	192,0

p	t	k
0,497	928	361,0
0,539	1192	496,5
0,509	932	366,0
—	1302	272,0
0,492	1297	513,5

Die Anzahl Kalorien, welche von der nicht gefüllten Platinhülse abgegeben wird, ist zwischen 500° und 1150° genau linear. Oberhalb von 1150° aber sinkt die Kurve ein wenig, offenbar eine Folge der wachsenden Strahlung. Unterhalb von 500° steigt sie etwas über die gedachte Gerade. Die folgende tabellarische Uebersicht gestattet einen Vergleich meiner Werte k mit den Zahlen, welche sich aus der von Pouillet, Weinhold und Violle gefundenen spez. Wärme für 5,834 g Pt berechnen. Dabei ist zu beachten, dass die benutzte Hülse wohl kein reines Platin, sondern Werkplatin ist. Natürlich ist auch zu berücksichtigen, dass die Hülse auf dem Weg ins Kalorimeter Wärme ausstrahlt. Diese Strahlung wird übrigens bei gefüllter Hülse im wesentlichen dieselbe sein; bildet man also die Differenz von Wärmeabgabe der Hülse mit Füllung bei t° und Wärmeabgabe der leeren Hülse bei derselben Temperatur, so hat man die Wärmeabgabe der Kohle ohne Strahlungsfehler. Diese Bemerkung wird bei der Berechnung verwendet werden. — Die mittlere spez. Wärme von Pt ist nun

nach Pouillet $0{,}0324 + 0{,}000004\ t$

nach Violle $0{,}0317 + 0{,}000006\ t$

Weinhold stellt keine Formel auf; die Vergleichszahlen sind hier durch Interpolation mit Hilfe der beiden benachbarten Werte[1]) berechnet; und zwar wurde hierbei die spezifische Wärme zwischen 0° und 20° gleich 0,0322 gesetzt.

[1]) Pogg. Ann. 149, pag. 213, 1873.

t	k	Wärmeabgabe von 5,834 g Pt nach		
		Pouillet	Weinhold	Violle
362	71.5	71,5	70,0	71,5
430	81,0	85,5	81,0	86,0
447	82,0	89,0	84,0	89,5
477	88,5	95,5	88,5	96,5
527	103,0	106,0	100,0	107,5
627	123,5	127,5	120,5	130,0
828	173,0	172,5	163,5	177,5
857	177,0	179,0	169,5	184,0
886	180,0	185,5	175,0	191,0
898	185,0	188,5	177,5	194,5
920	192,0	193,5	182,0	200,0
965	204,5	204,5		211,0
1023	220,0	218,0		225,5
1163	250,0	251,5		262,5
1302	272,0	[285,5]		[300,0]

Die eingeklammerten Werte sind extrapoliert. Pouillet benutzte zur Untersuchung 178 g Pt, Weinhold 9,63 g, Violle 423 g. Alle drei bedienten sich der Michungsmethode und massen die Temperatur mit dem Luftthermometer. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass die mittlere Grammkalorie, welche meinen Zahlen zu Grunde liegt, nach den Untersuchungen[1]) von Velten, Dieterici, Rapp über die spez. Wärme des Wassers 1 - 3 % grösser ist als die von den drei anderen Beobachtern benutzte Wärmeeinheit.

Die Kalorienzahlen der Platinhülse wurden mit grossem Massstabe aufgetragen und graphisch ausgeglichen durch eine Kurve, wie sie die Figur zeigt. Dieser Kurve wurden darauf die nachstehenden, den Messungen mit Kohle entsprechenden Werte für die Wärmeabgabe der Hülse entnommen. Dividiert man die bezügliche Differenz d durch die nochmals angeführten Gewichte p der Kohle und die Temperatur, so ergiebt sich die mittlere

---

[1]) Tabellen von Landolt und Börnstein pag. 332, 1894.

spez. Wärme s des Kohlenstoffs:

t	p	k_{Pt+C}	k_{Pt}	d	s
435	0,501	134,0	81,0	53,0	0,243
558	0,532	193,0	107,0	86,0	0,290
564	0,511	192,0	108,5	83,5	0,290
716	0,530	270,5	145,0	125,5	0,331
739	0,559	284,5	150,5	134,0	0,324
920	0,517	363,5	193,5	170,0	0,357
921	0,543	373,5	194,0	179,5	0,359
928	0,497	361,0	195,5	165,5	0,359
932	0,509	366,0	196,0	170,0	0,358
1059	0,523	427,0	226,5	200,5	0,362
1192	0,539	496,5	255,0	241,5	0,376
1202	0,581	522,0	257,0	265,0	0,380
1297	0,492	513,5	270,5	243,0	0,381

Man kann die Werte s in Gruppen zusammen fassen und aus jeder Gruppe das Mittel nehmen, wobei jedem Mittelwert als Gewicht die Anzahl π der Beobachtungen beizulegen ist, welche zu jener Gruppe vereinigt worden sind. Zieht man durch die so entstandenen Punkte eine Kurve zweiten Grades, nämlich

$$s = 0{,}2143 + 0{,}1436 \cdot \frac{1}{10^3} \cdot t - 0{,}1975 \cdot \frac{1}{10^8} \cdot t^2$$

so findet man als mittlere Abweichung

$$\sqrt{\frac{1}{n}\Sigma\pi\, t^2} = \pm\, 0{,}013$$

Dagegen ist für den Ausdruck dritten Grades

$$s_o^t = -0{,}0498 + 0{,}9714 \cdot \frac{1}{10^3} \cdot t - 0{,}7823 \cdot \frac{1}{10^6}\, t^2$$
$$+\, 0{,}2236 \cdot \frac{1}{10^9} \cdot t^3$$
$$400 < t < 1300$$

der mittlere Fehler nur gleich $\pm$ 0,002.

Eine Uebersicht der Rechnung giebt die nachstehende Zusammenstellung.

t	π	s	b
435	1	0.243	0,243
561	2	0,289	0,280
728	2	0,329	0,328
925	4	0,356	0,358
1059	1	0,368	0,362
1197	2	0,376	0,378
1297	1	0,382	0,381

In der Kolonne s stehen die der Formel entsprechenden Werte, in der Kolonne b die beobachteten Zahlen.

Wollte man auch die Wärmeabgabe der Platinhülse durch eine Formel ausdrücken, so müsste auch hierin die Temperatur mit der dritten Potenz eingehen. Unter dieser Annahme würde sich die Ausbeutung der 28 angestellten Beobachtungen, wenn man ganz streng vorgehen will, folgendermassen gestalten.

Es bedeute $s = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3$ die mittlere spezifische Wärme des Kohlenstoffs bei t^0, p_n die beim n-ten Versuche benutzte Menge Kohlenstoff (korrigiert wegen der Oxydation)und $h = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3$ die durch eine Platinhülse von 5,834 g abgegebene Wärmemenge; ferner sei k_n die Anzahl der beim n-ten Versuch (mit gefüllter oder leerer Hülse) gemessenen Kalorien nach Abzug der Benetzungswärme und

$$\begin{aligned} f_n &= p_n t_n \cdot s + h - k_n \\ &= a_0 p_n t_n + a_1 p_n t_n^2 + a_2 p_n t_n^3 + a_3 p_n t_n^4 \\ &\quad + b_0 + b_1 t_n + b_2 t_n^2 + b_3 t_n^3 \\ &\quad - k_n \end{aligned}$$

so sind die acht Koeffizienten a und b so zu bestimmen, dass Σf_n^2 ein Minimum wird. Das ist der Fall, wenn die nach den acht Koeffizienten genommenen partiellen Differentialquotienten von Σf_n^2 zum Verschwinden gebracht werden. Aus dieser Bemerkung fliesst zur Bestimmung der Zahlen a und b das System von acht Gleichungen

$$\Sigma f_n \frac{\partial f_n}{\partial a_k} = \sum_{n=1}^{n=28} f_n\, p_n\, t_n^{k+1} = 0 \qquad k = 0, 1, 2, 3$$

$$\text{und } \Sigma f_n \frac{\partial f_n}{\partial b_k} = \sum_{n=1}^{n=28} f_n\, t_n^{k} = 0 \qquad k = 0, 1, 2, 3$$

Die hiermit angedeutete sehr grosse Arbeit der Auswertung würde jedoch nicht entfernt ein Aequivalent finden in der nur wenig grösseren Strenge der Rechnung, weshalb ich den eingeschlagenen Weg vorgezogen habe.

Was die begangenen Fehler angeht, so kommen besonders zwei Fehlerquellen in Betracht. Die eine liegt in der Temperaturmessung, die andere in der Wärmemessung. Ich schätze die bei der Angabe der Temperatur gemachten Fehler auf höchstens $\pm$ 1⁰/₀, und zwar fliesst diese Unsicherheit aus der angegebenen Eichungstabelle für das Thermoelement. Eine Schätzung der bei der Wärmemessung gemachten Fehler vorzunehmen, halte ich für zu gewagt; jedoch deuten die nicht immer genau im Kurvenzuge liegenden Messungen auf eine solche Fehlerquelle hin. Sie ist zu suchen in einem Mangel, welcher dem Apparat noch anhaftete. Der Hals des Kalorimeters war nämlich etwas eng, sodass unter Umständen die Platinhülse, bevor sie in den Rezipienten gelangte, die Glaswand streifen konnte, was natürlich mit einem Wärmeverlust verbunden ist. Fehler, herrührend von der Dampfbildung bei Einführung der Kapsel in das Wasser des Rezipienten, halte ich für unbedeutend.

Ich möchte jetzt meine Werte für die spez. Wärme des Kohlenstoffs vergleichen mit den Zahlen anderer; drei Beobachter sind mir bekannt, nämlich H. F. Weber, Euchène und Biju-Duval, Violle. Holzkohle hat allerdings keiner von ihnen untersucht; ich vergleiche daher mit Werten für Graphit bezw. Retortenkohle.

In Poggendorffs Annalen Band 154 giebt Weber auf Seite 413 die Daten an, woraus sich die mittlere spez. Wär-

me zwischen 0^0 und t^0 berechnen lässt, nämlich die Wärmemenge $W_{22,2}^{t}$ welche 1 g Graphit abgiebt, wenn es auf 22,2⁰ abgekühlt wird. Addiert man hierzu $W_{0}^{22,2}$ und dividiert dann die Summe durch t, so hat man die gesuchte Vergleichsgrösse. Nun ist (ibid. pag. 408) die mittlere spez. Wärme des Graphits $s_{0-21,6} = 0,1605$, also $W_{0}^{22,2} = 3,6$. So entstehen folgende Werte für die spez. Wärme s_{0}^{t} des Graphits

$t = 540,8$	$s_{0}^{t} = 0,3173$;	$t = 727$	$s_{0}^{t} = 0,3488$;
557,2	0,3187;	742	0,3516
896,5	0,3691;	1041,1	0,3823;
922,1	0,3710;	1051,9	0,3833.

Das Mittel aus je zwei Zahlen ergiebt

t	s_{0}^{t}
549	0,318
735	0,350
909	0,370
1047	0,383

Diese Werte werden gewöhnlich unter Zugrundelegung der spez. Wärme des Platins nach Violle um soviel Prozent heraufgesetzt, als Violles Zahlen grösser sind als die von Pouillet, welche beide oben angeführt wurden; diese Korrektion beträgt etwa 3½%. Bei einer Vergleichung mit meinen Zahlen ist aber zu beachten, dass die spez. Wärme des Platins nach Violle um 1-3% zu ermässigen ist aus einem Grund, der oben angeführt wurde. Bliebe also nur eine Erhöhung der Werte für Graphit von ½ - 2½%.

Es ist erfreulich zu bemerken, dass meine Zahlen für Holzkohle und Webers Zahlen für Graphit nicht allzuerheblich von einander abweichen (siehe Figur), dass die entsprechenden Kurven sogar geradezu kongruent genannt werden dürfen und nur in Richtung der s-Achse etwas verschoben sind.

Viel bedeutender aber ist die Differenz mit den Zahlen von Euchène und Biju-Duval sowie von Violle.

Unsere Kenntnis von den Untersuchungen der französischen Ingenieure Euchène und Biju-Duval, verdanken wir H. Le Chatelier.[1]) Er teilt mit, dass die Atomwärme des Kohlenstoffs ausgedrückt werde durch die Formel

$$c_{250-1000} = 3{,}54 + 0{,}00246\ t$$

Leider ist die kaum mehr als eine Seite lange Mitteilung so knapp gehalten, dass von einer Diskussion der Untersuchungen überhaupt nicht die Rede sein kann; wohl aber von der Beurteilung ihres Wertes, welchen ich gering anschlage. Um dies zu rechtfertigen, stelle ich einige Sätze Le Chateliers hierhin, von denen die ersten auch für sich beachtenswert sind; er sagt:

. . . M. Monckman avait déjà fait remarquer que les expériences de Weber ne conduisent pas, pour la variation de la chaleur spécifique du carbone, à une loi tendant asymptotiquement vers une valeur fixe, comme on l' affirme habituellement. Ces expériences indiquent, au contraire, une croissanse continue au-dessus de 250⁰ . . .

Des expériences récentes qui ont été faites par MM Euchène et Biju-Duval, mettent hors de doute l'exactitude de l'interprétation de Monckman. Les très nombreuses expériences de ces ingénieurs établissent, en outre, que la chaleur spécifique du graphite (charbon de cornue) croît de 250⁰ à 1000⁰, d'une manière rigoureusement proportionelle à la température et que le coéfficient d'accroissement est beaucoup plus considérable qu'il ne semblerait résulter des expériences de Weber.

Zu behaupten, dass die spez. Wärme des Kohlenstoffs von 250⁰ - 1000⁰ linear verlaufe, widerspricht so direkt

[1]) Compt. rend. 116, pag. 1051, 1052, 1893.

und in einem solchen Grade den in dieser Hinsicht vollkommen übereinstimmenden Messungen von Weber und von mir, dass ich mich berechtigt glaube, jenen Experimenten zu misstrauen.

Trotzdem könnte man versucht sein, jene Zahlen höher einzuschätzen, wenn man sie flüchtig neben die Angaben Violles hält. Violle giebt in einer ebenfalls äusserst kurzen Abhandlung[1]) für die spez. Wärme des Graphits über 1000^0 den Ausdruck

$$c_0^t = 0{,}355 + 0{,}00006\,t$$

an. Nun ist nach Euchène und Biju-Duval die Atomwärme für 1000^0 $A = 5{,}9$ und für dieselbe Temperatur nach Violle $A = 5{,}7$. Diese ganz gute Uebereinstimmung habe ich deshalb als eine zufällige bezeichnet, weil die Koeffizienten von t in den Ausdrücken der Atomwärme dieser Autoren sich um beinahe 100% unterscheiden. Denn nach Violle würde die Atomwärme gegeben sein durch

$$12\,(0{,}355 + 0{,}00012t) = 4{,}26 + 0{,}00144t$$

Die von Violle in Aussicht gestellte Veröffentlichung näherer Mitteilungen über seine Untersuchungen in den Annales de Chimie et de Physique ist nicht erfolgt. Unter diesen Umständen ist es mir nicht möglich, einen wirklich stichhaltigen Grund für die Diskrepanz mit den Zahlen Webers und mit meinen Zahlen anzugeben. Uebrigens stimmt Violles Formel, was den Temperaturkoeffizienten für $t > 1000$ angeht, mit meinen Messungen vollkommen, ziemlich gut mit den Zahlen Webers überein.

Zu fernerem Vergleich mögen noch die Werte der spez. Wärme des Kohlenstoffs bei 1000^0 dienen; es ist nach

	Weber	Violle	Kunz
$s_0^{1000} =$	0,379	0,415	0,363

[1]) Compt. rend. 120, pag. 868, 869, 1895.

Anhang.

In der Einleitung habe ich auf zwei Punkte hingewiesen, welche ich zugleich mit der Untersuchung über die spezifische Wärme des Kohlenstoffs in Angriff nahm.

Der eine Punkt hat, wie schon bemerkt, seine vollständige Erledigung gefunden in der Notiz über elektrische Widerstandsöfen von Kalähne.[1])

Von meinen zahlreichen Versuchen hinsichtlich der Konstruktion eines leistungsfähigern Widerstandofens — welche ich leider abbrechen muss — möchte ich wenigstens eine Form beschreiben, welche sich gut bewährt hat.

Auf gütige Verwendung des Privatdozenten Herrn Dr. Bucherer erhielt ich von der Firma Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg, Graphitrohre[2]) hergestellt, welche einen äusseren Durchmesser von 22 mm, einen lichten Durchmesser von 16 mm und eine Länge von 20 cm hatten. Diese Rohre besassen einen wünschenswert grossen Leitungswiderstand, litten aber sehr an dem Mangel, dass sie ausserordentlich zerbrechlich waren.

Ein solches Rohr wurde an den beiden Enden stark verkupfert und dann mit einer c. 15 mm dicken Lage von Asbestpapier umwickelt, welches die verkupferten Anschlussstellen teilweise bedeckte. Als Bindemittel diente hier und da ein wenig Wasserglas. Ueber diese Rolle schob ich nun ein genau passendes Messingrohr, welches dem Ganzen Halt gab und gestattete, den Ofen nachher fest in einen Retortenhalter zu spannen. Um dieses Messingrohr kam wieder eine 10 mm dicke Schicht Asbestpapier. Die Anschlussdrähte wurden ausgeglüht, breit

[1]) Drudes Ann. 11, pag. 269, 1903.

[2]) Ich möchte die Gelegenheit wahrnehmen, Herrn Dr. Bucherer und der Firma Gebr. Siemens & Co. auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

geschlagen und einfach um die verkupferten Enden des Graphitrohrs herum geschlungen. Damit jeder auf das Rohr ausgeübte Zug vermieden werde, wurden die Drähte nicht mit Klemmschrauben angeschlossen, sondern in Quecksilberschälchen getaucht.

Um zu sehen, welche Temperaturen erzeugt werden können, ohne den Ofen zu zerstören, füllte ich das Rohr mit weissem Sand und verschloss die beiden Oeffnungen mit Pfropfen aus Asbest. Mit Hilfe von 36 Sammler-Zellen und etwa 25 Amp. gelang es, den Quarz zu schmelzen; hierbei waren die Anschlussstellen noch nicht glühend. Bei einem anderen Versuch mit etwas grösserer Stromstärke, kamen auch die Enden des Rohres zum Glühen, weshalb ich eine etwa 200° höhere Temperatur im Inneren des Ofens annehmen darf, als beim oben beschriebenen Versuch, sodass ich den erreichten Hitzgrad auf 2500° C schätze.

Das Graphitrohr wurde natürlich bei Herausnahme der Schmelze zerstört; um dies zu verhindern machte ich Folgendes. Eine gewöhnliche Lichtkohle, deren äusserer Durchmesser etwa 1,5 mm kleiner war als der innere Durchmesser des Ofens, wurde auf dieselbe Länge, welche das Graphitrohr hatte, abgeschnitten. Dann wurde diese Kohle ausgebohrt und an den beiden Enden mit Asbestpapier so umwickelt, dass der entstandene Wulst gerade noch in das Graphitrohr hineinging. Auf diese Weise war also eine Isolation von Kohlecylinder gegen Graphitrohr erzielt. Der Zweck, den eigentlichen Ofen zu schonen, wurde so vollkommen erreicht. Jedoch zeigte sich bei einem erneuten Schmelzen von Quarz, dass der Kohlecylinder, jedenfalls beim Erstarren des Quarzes, geborsten war.

Der Unterschied zwischen dem beschriebenen Ofen und dem von Lummer und Pringsheim, welcher in der Einleitung erwähnt wurde, liegt erstens darin, dass meine Anord-

nung viel einfacher ist, besonders aber zweitens darin, dass ich die Maximaltemperatur von 2500^0 C mit c. 30 Amp. Stromstärke, die genannten Autoren aber ihre Maximaltemperatur von 2000^0 erst bei 160 Amp. erreichten.

Ich schliesse mit dem Ausdruck des lebhaftesten Dankes für die Direktion des Physikalischen Instituts der Universität Bonn, in welchem vorstehende Arbeit 1902/1903 ausgeführt wurde. Herr Prof. Kayser, hat mich nicht nur auf das behandelte Thema aufmerksam gemacht, sondern mir auch die Ausführung durch Ratschlag und in jeder Hinsicht grosse Liberalität ermöglicht.

Thesen.

1. Das Bunsensche Eiskalorimeter ist auch bei hohen Temperaturen dem Wasserkalorimeter bei weitem vorzuziehen.

2. Die mittlere Grammkalorie ist die geeignetste Wärmeeinheit.

3. Hinter einander geschaltete dünne Kohlestäbe sind vor allem als Stromleiter für Widerstandsöfen ins Auge zu fassen.

4. Ein auf dem Puls befestigter kleiner Spiegel, der einen Lichtstrahl reflektiert, würde ein genaueres Bild des Pulsschlages liefern als der Sphygmograph.

5. Die Idee der Mathematik tritt am deutlichsten in der Zahlentheorie hervor.

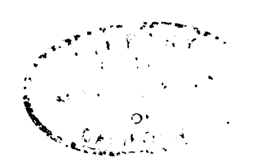
6. Nur in der Stenographie ist phonetische Schreibung angebracht; die Kurrentschrift hat sich historischer Orthographie zu bedienen.

7. Weder eine tote noch eine künstliche Sprache ist imstande, die Rolle einer internationalen Sprache der Wissenschaft zu übernehmen.

Vita.

Ich bin geboren am 16. Mai 1879 in Aachen-Burtscheid als Sohn des 1890 verstorbenen Kgl. Eisenbahn-Maschinen-Inspektors Martin Kunz und heisse mit Vornamen Peter Robert Ludwig. In den Jahren 1888-1893 besuchte ich das Realgymnasium zu Krefeld, im Jahre 1893 kam ich an das Realgymnasium zu Köln und Ostern 1897 legte ich an dieser Anstalt die Reifeprüfung ab. Als Beruf hatte ich das Bankfach gewählt; später entschloss ich mich jedoch anders und ging 1899 zur Universität nach Bonn, um hauptsächlich Naturwissenschaften und Mathematik zu betreiben. In Bonn hörte und lernte ich bei den Herren:

Anschütz, von Bezold, Bucherer, Cosack, Elter, Erdmann, Firmenich-Richartz, von der Goltz, Gothein, Hagenbach, Heffter, Kaufmann, Kayser, Konen, Kortum, Küppers, Laspeyres, Lipschitz †, Lorberg, A. Pflüger, Rauff, Rein, Schaarschmidt, Solmsen.



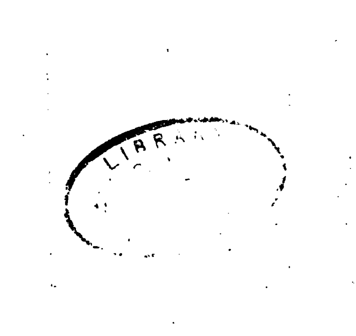
k

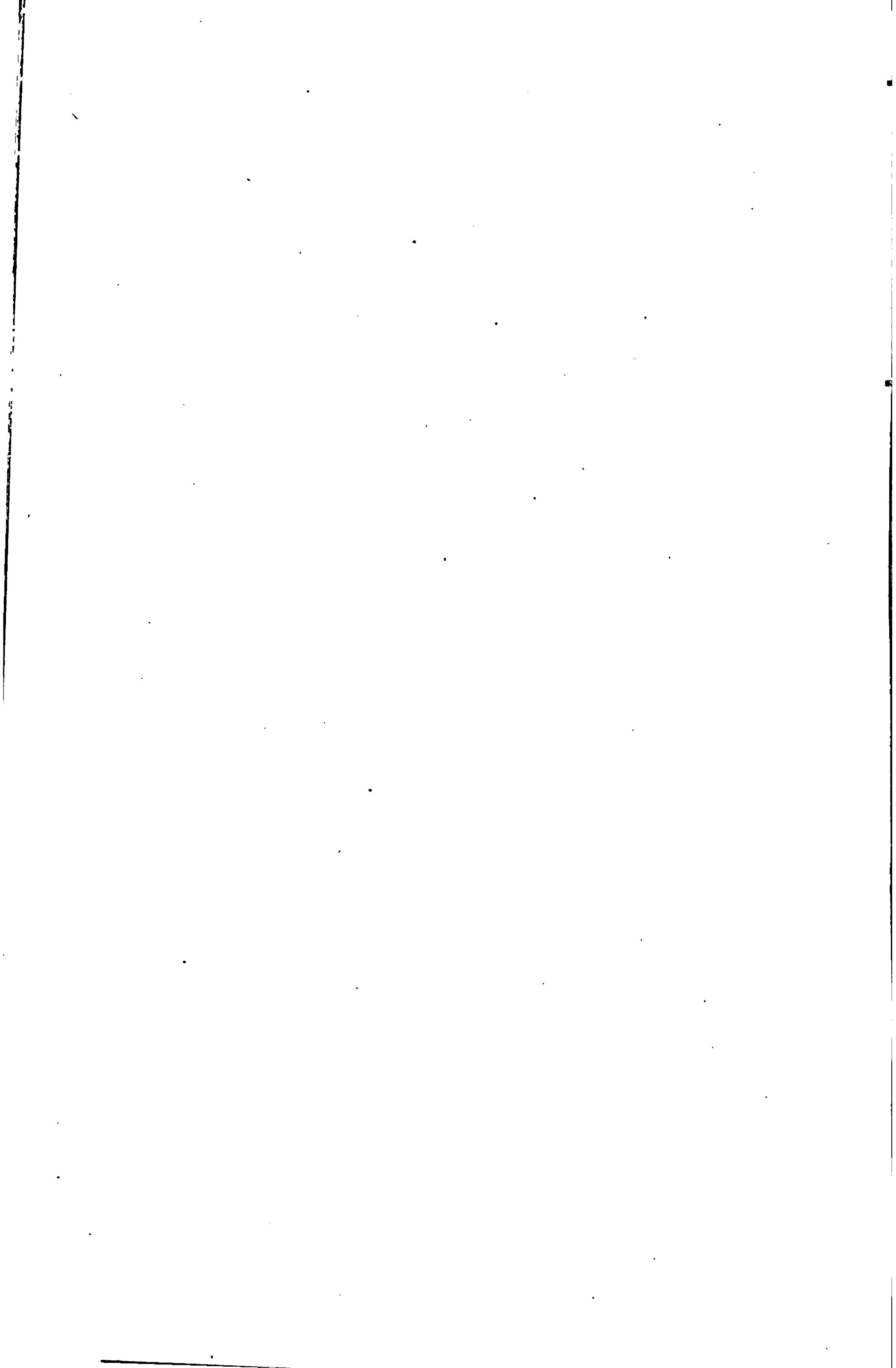
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80

0.370
0.360
0.350
0.340
0.330
0.320
s
0.290
0.280
0.270
0.260
0.250

400
500
600
700
t
900
1000
1100
1200

(s) Graphit (Weber)
(s) Holzkohle
(k) Platinhülle






QC297
K8
144034

